

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年10月3日 (03.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/076922 A1

(51) 国際特許分類⁷: C07C 209/10, 209/62, 211/54, 211/58

(IWAKUMA,Toshihiro) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 森脇文雄 (MORIWAKI,Fumio) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/02132

(74) 代理人: 大谷保, 外 (OHTANI,Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号巴町アネックス2号館4階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2002年3月7日 (07.03.2002)

(81) 指定国(国内): CN, IN, JP, KR, US.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(26) 国際公開の言語: 日本語

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(30) 優先権データ:
特願2001-76302 2001年3月16日 (16.03.2001) JP

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイド」を参照。

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP];

〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号
Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岩隈俊裕



(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AROMATIC AMINO COMPOUND

(54) 発明の名称: 芳香族アミノ化合物の製造方法

(57) Abstract: A method for producing an aromatic amino compound represented by the general formula (V): Ar1-N(Ar2)-H, wherein Ar1 and Ar2 are each a substituted or non-substituted hydrocarbon group having 2 to 50 carbon atoms or a heterocyclic group, which comprises reacting an amino compound represented by the general formula (I): H2N-R1, wherein R1 is a substituent having 2 to 50 carbon atoms, with a aryl halide mixture represented by the general formula (II): Ar1-X and the general formula (III): Ar2-X, wherein Ar1 and Ar2 are as defined above and X is a halogen, in the presence of a noble metal catalyst, to synthesize an aromatic amino compound intermediate represented by the general formula (IV): Ar1-N(Ar2)-R1, and eliminating the substituent R1 of this compound. The method can be employed for producing an aromatic amino compound useful as an electric charge transporting material in high yield with good efficiency, without the use of a highly toxic raw material.

[続葉有]

WO 02/076922 A1



(57) 要約:

一般式 H_2N-R_1 (I) (式中、 R_1 は、 炭素数2~50の置換基である。) で表されるアミノ化合物と、 一般式 $A_{r_1}-X$ (II) 及び $A_{r_2}-X$ (III) (式中、 A_{r_1} 及び A_{r_2} は、 置換若しくは無置換の炭素数6~50の炭化水素基又は複素環基、 X はハロゲン基である。) で表されるハロゲン化アリール混合物とを貴金属触媒存在下で反応させて一般式 (IV) $A_{r_1}-N(A_{r_2})-R_1$ で表される芳香族アミノ化合物中間体を合成し、 この化合物の置換基 R_1 を脱離させ、 一般式 (V) $A_{r_1}-N(A_{r_2})-H$ で表される芳香族アミノ化合物を製造する。本発明は、 電荷輸送材料として有用な芳香族アミノ化合物を、 有毒性が極めて高い原料を用いることなく、 高収率で効率よく製造する方法を提供する。

明 紹 書

芳香族アミノ化合物の製造方法

技術分野

本発明は、芳香族アミノ化合物の新規な製造方法に関し、特に、電子写真感光体、有機エレクトロルミネッセンス素子等の分野における電荷輸送材料として有用で、有毒性が極めて高い原料を用いることなく製造が可能な芳香族アミノ化合物の製造方法に関するものである。

背景技術

芳香族アミノ化合物は、機能性材料としてエレクトロニクス分野への応用が研究されている化合物であり、既に電子写真感光体、有機エレクトロルミネッセンス素子等の分野において電荷輸送材料として広く利用されている。このような芳香族アミノ化合物を合成する方法としては、一般にウルマン反応が知られている。このウルマン反応は金属触媒の存在下で、アミノ化合物と芳香族ハロゲン化合物とを高温で攪拌する反応であるが、反応収率が極めて低いという問題があった。例えば、特開平8-48656号公報には、芳香族アミンを用いたウルマン反応が開示されているが、その反応収率は10%台と低かった。

また、従来は、芳香族アミノ化合物を合成する場合、 α -ナフチルアミンや β -ナフチルアミン、4-アミノジフェニル、ベンジジンを原料に用いる反応経路が知られているが、これらの化合物は有毒性が極めて高く、特に β -ナフチルアミン、4-アミノジフェニル、ベンジジンは「特定化学物質」に指定され、日本では製造が禁止されている物質である。

発明の開示

本発明は、前記の課題を解決するためなされたもので、電子写真感光体、有機エレクトロルミネッセンス素子等の分野における電荷輸送材料として有用で、有毒性が極めて高い原料を用いることなく、高収率で効率よく製造することが可能な芳香族アミノ化合物の製造方法を提供するこを目的とするものである。

本発明は、下記1～4の反応経路による芳香族アミノ化合物の製造方法を提供するものである。

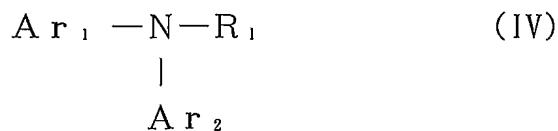
1. 下記一般式(I)



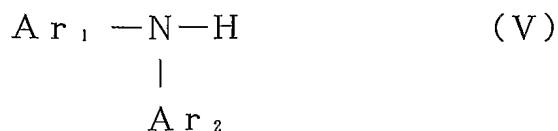
(式中、R₁は、炭素数2～50の置換基である。)で表されるアミノ化合物と、下記一般式(II)及び(III)



(式中、Ar₁及びAr₂は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数6～50の炭化水素基又は複素環基、Xはハロゲン基である。ただしAr₁及びAr₂が同一であってもよい。)で表されるハロゲン化アリール混合物とを貴金属触媒存在下で反応させて下記一般式(IV)



(式中、R₁、Ar₁及びAr₂は前記と同じ。)で表される芳香族アミノ化合物中間体を合成し、この化合物の置換基R₁を酸若しくはアルカリ条件下、又は還元剤若しくは酸化剤を添加することにより窒素原子から脱離させ、下記一般式(V)



(式中、Ar₁及びAr₂は前記と同じ。)で表される芳香族アミノ化合物を製造する方法。

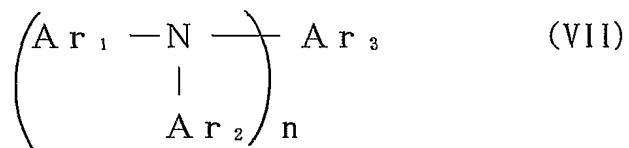
2. 下記一般式 (V)



(式中、 A r_1 及び A r_2 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 50 の炭化水素基又は複素環基である。ただし A r_1 及び A r_2 が同一であってもよい。) で表される芳香族アミノ化合物中間体を、下記一般式 (VI)



(式中、 A r_3 は、置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 60 の芳香族残基、 X はハロゲン基であり、 n は 1 ~ 4 の整数である。) で表されるハロゲン化アリール混合物と貴金属触媒存在下で反応させて下記一般式 (VII)



(式中、 A r_1 、 A r_2 及び A r_3 は前記と同じ。) で表される芳香族アミノ化合物を製造する方法。

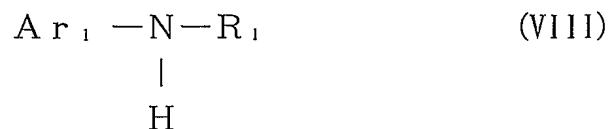
3. 下記一般式 (I)



(式中、 R_1 は、炭素数 2 ~ 50 の置換基である。) で表されるアミノ化合物と、下記一般式 (II)

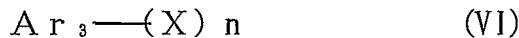


(式中、 A r_1 は、置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 50 の炭化水素基又は複素環基、 X はハロゲン基である。) で表されるハロゲン化アリール化合物とを貴金属触媒存在下で反応させて下記一般式 (VIII)

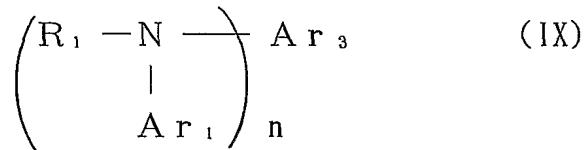


(式中、 R_1 及び A r_1 は前記と同じ。) で表される芳香族アミノ化合物中間体

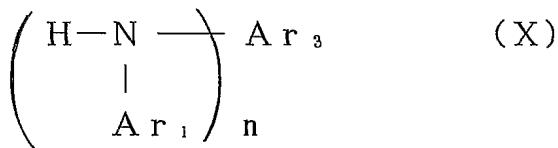
を合成し、さらにこの化合物と下記一般式(VI)



(式中、 Ar_3 は、置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 60 の芳香族残基、 X はハロゲン基であり、 n は 1 ~ 4 の整数である。) で表されるハロゲン化アリール化合物とを貴金属触媒存在下で反応させて下記一般式 (IX)

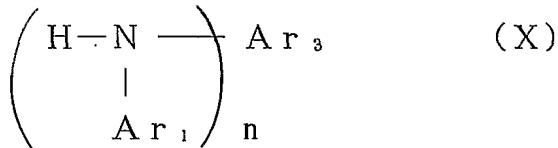


(式中、 R_1 、 Ar_1 、 Ar_3 及び n は前記と同じ。) で表される芳香族アミノ化合物中間体を合成し、この化合物の置換基 R_1 を酸若しくはアルカリ条件下、又は還元剤を添加することにより窒素原子から脱離させ、下記一般式 (X)



(式中、 Ar_1 、 Ar_3 及び n は前記と同じ。) で表される芳香族アミノ化合物を製造する方法。

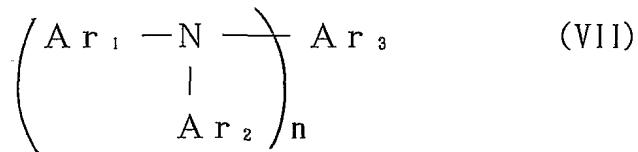
4. 下記一般式 (X)



(式中、 Ar_1 は、置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 50 の炭化水素基又は複素環基、 Ar_3 は、置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 60 の芳香族残基、 n は 1 ~ 4 の整数である。) で表される化合物を、下記一般式 (III)



(式中、 Ar_2 は、置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 50 の炭化水素基又は複素環基、 X はハロゲン基である。) で表されるハロゲン化アリール化合物と貴金属触媒存在下で反応させて下記一般式 (VII)



(式中、 R_1 、 Ar_1 、 Ar_3 及び n は前記と同じ。) で表される芳香族アミノ化合物を製造する方法。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明における前記 R_1 は、炭素数 2 ~ 50 の置換基であり、例えば、アルキル基又はアリールアルキル基等が好ましく、さらに好ましくはベンジル基又はカルボニル基等を有する基である。これらの基は、置換されていてもよい。ベンジル基を有する基としては、ベンジル、メトキシベンジル、ジメトキシベンジル基等が挙げられ、カルボニル基を有する基としては、*t*-ブロキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル、アセチル、トリフルオロアセチル、ベンゾイル等が挙げられる。これらの基は、いずれも酸、アルカリ、還元剤、酸化剤等を添加することにより、容易に窒素原子から脱離する性質を持つ置換基であり、このような性質を有すれば、限定されるものではない。

本発明における前記 Ar_1 及び Ar_2 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 50 の炭化水素基又は複素環基であり、例えば、フェニル、ナフチル、アントラニル、フェナンスリル、ピレニル、コロニル、ビフェニル、ターフェニル、ピローリル、フラニル、チオフェニル、ベンゾチオフェニル、オキサジアゾリル、インドリル、カルバゾリル、ピリジル、ベンゾキノリル、スチリルフェニル等が挙げられ、特にビフェニル基、ターフェニル基、1-ナフチル基又は2-ナフチル基が好ましい。これらの基は、置換されていてもよい。

本発明における前記 Ar_3 は、置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 60 の芳香族残基であり、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、フェナ NSリレン基、ピレニレン基、コロニレン基、クリセニレン基、ペニレニレン基

、ビスアントラニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、ピローリレン基、フラニレン基、チオフェニレン基、ベンゾチオフェニレン基、オキサジアゾリレン基、ジフェニルアントラニレン基、インドリレン基、ガルバゾリレン基、ピリジレン基、ベンゾキノリレン基、スチルベン基、N, N, N-トリアリールアミノ基、N, N, N', N' -テトラアリールジアミノアリール基等の2価の基が挙げられ、特に、ビフェニレン基、ターフェニレン基、アントラニレン基、トリ-4-ビフェニリルアミノ基、N, N, N', N' -テトラ(4-ビフェニリル)ベンジジン基、スチルベン基が好ましい。

これらの基は、置換されていても良く、好ましい置換基としては、エチル基、メチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数1～6のアルキル基、エトキシ基、メトキシ基、i-プロボキシ基、n-プロボキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ベントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-n-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ-n-ブチルアミノ基、ピペリジン基等の炭素数1～8のアルキルアミノ基が挙げられる。

本発明における前記Xはハロゲン基であり、例えば、塩素、臭素及びヨウ素等が挙げられるが、ハロゲン同等の働きをするトリフレート基であってもよい。

本発明において、N-C結合を生成するため貴金属触媒を使用し、例えば、Pd(OAc)₂(酢酸パラジウム(II))、Pd₂(db_a)₃(トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0))、Pd(db_a)₂(ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0))及びPd(dppf)Cl₂((1,1'-ビス-(ジフェニルホスフィノ)フェロセン)ジクロロパラジウム(II))等が挙げられる。また、配位子として、P(t-Bu)₃(トリ-t-ブチルホスフィン)、BINAP((2,2'-ビス-(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナ

フチル)、P(0-Tol)₃(トリ-0-トレイルホスフィン)、DPPF(1,1'-ビス-(ジフェニルホスフィノ)フェロセン)、DPPP(1,3-ビス-(ジフェニルホスフィノ)プロパン)等、塩基として、NaOtBu、CsCO₃、K₂CO₃、NaOPh(ナトリウムフェノキシド)等、溶媒としては、トルエン、キシレン、メチレン、THF、1,4-ジオキサン等が挙げられ、適宜基質により、これらの組み合わせが選択される。

本発明において、N-C結合を切断するために酸若しくはアルカリ条件下、又は還元剤を添加することにより窒素原子から脱離させる。このような酸としては、トリフルオロ酢酸及び塩酸等が挙げられる。塩基としては、KOH及びNaOH等が挙げられ、溶媒として、CH₃OH、C₂H₅OH又は水等を適宜添加して使用される。

また、還元剤としては、Pd、PdO及びPd/Cが挙げられ、水素ガス、HCO₂NH₄シリル化合物等のヒドリド供給化合物と一緒に用いられる。その際、溶媒として、メタノール、エタノール、クロロホルム、酢酸、酢酸エチル及びジクロロメタン等から選ばれる少なくとも一種類を適宜基質により選択されるが、特に限定されない。また、基質によって特異的に作用する試薬を用いてもよい。例えば、R₁がベンジルオキシカルボニル基を脱離する場合には、トリメチルシリルアイオトイドを用いることができる。

本発明の方法で製造する一般式(V)で表される芳香族アミノ化合物としては、例えば、ジ-4-ビフェニルアミン、ジ-1,1':4',1''-ターフェニリルアミン、ジ-1-ナフチルアミン、ジ-2-ナフチルアミン、(4-ビフェニル)(2-ナフチル)アミン、(4-ビフェニル)(1,1':4',1''-ターフェニル)アミン等が挙げられる。

本発明の方法で製造する一般式(VII)で表される芳香族アミノ化合物としては、例えば、N,N,N,N'-テトラ(4-ビフェニル)ベンジジン、N,N'--(2-ナフチル)(4-ビフェニル)ベンジジン、N,N'--(4-ビフ

エニリル) (1, 1' : 4', 1''-ターフェニリル) ベンジジン、N, N, N', N' -テトラ(4-ビフェニリル)-9, 10-ジアミノアントラセン、N, N, N', N' -テトラ(2-ナフチル)-6, 12-ジアミノクリセン、N, N, N', N' -テトラ(4-ビフェニリル)-3, 9-ジアミノペリレン、N, N, N', N', N'', N'' -ヘキサ(4-ビフェニリル)-1, 3, 5-トリアミノベンゼン、N, N, N', N' -テトラ(2-ナフチル)-4, 4'-ジアミノスチルベン等が挙げられる。

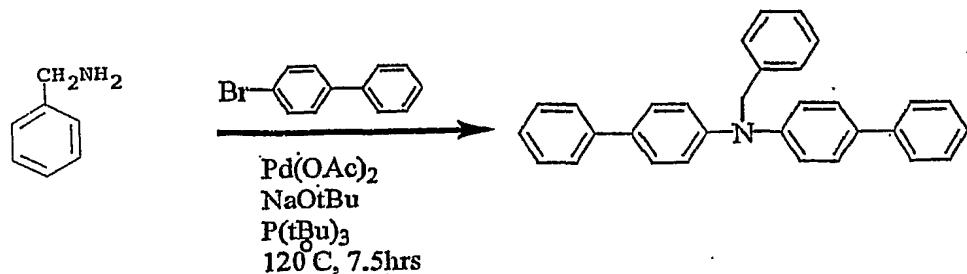
本発明の方法で製造する一般式(X)で表される芳香族アミノ化合物としては、例えば、N, N' -ジ-(4-ビフェニリル) ベンジジン、N, N' -ジ-(2-ナフチル) ベンジジン、N, N', N'' -トリ-(4-ビフェニリル) トリアミノベンゼン、N, N' -ジ-(1, 1' : 4', 1''-ターフェニリル) ベンジジン、N, N' -ジ-(4-ビフェニリル)-6, 12-ジアミノクリセン、N, N' -ジ-(4-ビフェニリル)-4, 4''-ジアミノ-p-ターフェニル、N, N' -ジ-(2-ナフチル)-4, 4'-ジアミノスチルベン、N, N' -ジ-(1-ナフチル)-4, 4'-ジアミノスチルベン等が挙げられる。

次に、本発明を実施例により、さらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1

以下の経路で、ジ-4-ビフェニリルアミン及びN, N, N', N' -テトラ(4-ビフェニリル) ベンジジンを製造した。

(1) N, N-ジ-(4-ビフェニリル)-ベンジルアミンを製造した。その反応式を以下に示す。



100ミリリットルの3つ口フラスコに4-ブロモビフェニル10.0g (42.9mmol, 2.3eq)、t-ブトキシナトリウム4.32g (44.9mmol, 2.4eq)、酢酸パラジウム42.0mg (0.187mmol, 1.0mol%)を入れた。さらにラグビーボール様の攪拌子を入れ、フラスコの両側の口にラバーキャップをセットし、中央の口に還流用蛇管、その上に3方コックとアルゴンガスを封入した風船をセットし、系内を真空ポンプを用いて3回風船内のアルゴンガスで置換した。

次に、脱水トルエン60ミリリットル、ベンジルアミン2.04ミリリットル (18.7mmol)、トリス-*t*-ブチルホスフィン2.22mol/リットル トルエン溶液169μリットル (0.374mmol, 2.0mol%) をシリンドラバーセプタムを通して加え、5分間室温で攪拌した。次に、フラスコをオイルバスにセットし、溶液を攪拌しながら徐々に120℃まで昇温した。7時間半後、オイルバスからフラスコをはずし、反応を終了させ、アルゴン雰囲気下一晩放置した。

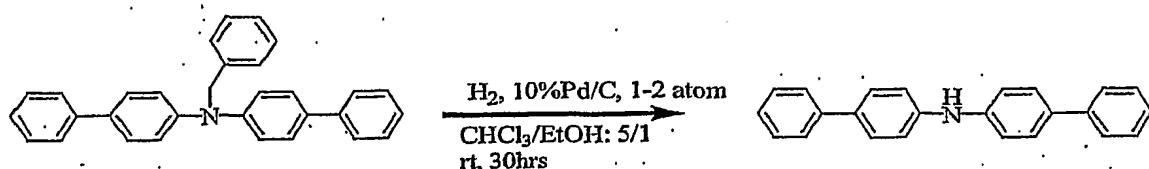
反応溶液を分液ロートに移し、ジクロロメタン300ミリリットルを加えて沈殿物を溶解させ、飽和食塩水60ミリリットルで洗浄後、有機層を無水炭酸カリで乾燥した。炭酸カリを濾別して得られた有機層の溶媒を留去した。得られた残さにトルエン200ミリリットル、エタノール40ミリリットルを加え、乾燥管を付けて80℃に加熱して残さを完全に溶解した。その後一晩放置して室温まで徐冷することにより再結晶化させた。析出した結晶を桐山ロートで濾別し、60℃で真空乾燥することにより6.73g (16.4mmol)、収率87%でN,N-ジ-(4-ビフェニリル)-ベンジルアミンを得た。

得られたN,N-ジ-(4-ビフェニリル)-ベンジルアミンのNMR及びFD-MASS測定結果は以下のようであった。

NMR: δ_{90MHz} 5.07 (2H, s), 7.1-7.7 (23H, m)

FD-MASS: 411

(2) ジー4-ビフェニリルアミンを製造した。その反応式を以下に示す。



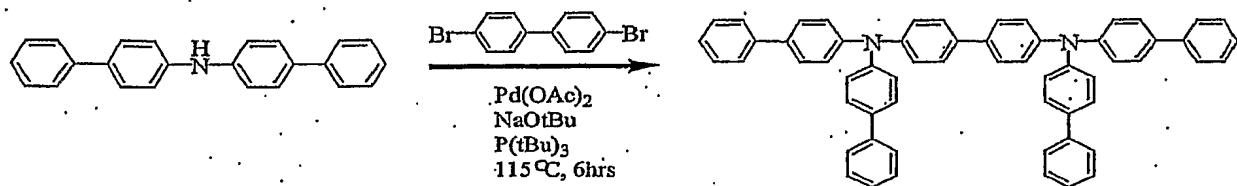
300ミリリットルの1口ナスフラスコに、(1)で得られたN,N-ジー(4-ビフェニリル)ベンジルアミン1.35g(3.28mmol)、パラジウム-活性炭素(パラジウム含有量10重量%)135mg(10重量%)を入れ、クロロホルム100ミリリットル、エタノール20ミリリットルを加えて基質を溶解した。次に、フラスコにラグビーボール形状の攪拌子を入れた後、水素ガス2リットルが充填された風船(ガス袋)を装着した3方コックをフラスコに取り付け、真空ポンプを用いてフラスコ系内を水素ガスで10回置換した。減った水素ガスを新たに充填し、水素ガスの容積を再び2リットルにした後、室温で激しく溶液を攪拌した。計30時間、室温で攪拌後、ジクロロメタン100ミリリットルを加え、触媒を濾別した。次に、得られた溶液を分液ロートに移し、炭酸水素ナトリウム飽和溶液50ミリリットルで洗浄後、有機層を分別し、無水炭酸カリで乾燥した。濾過後、溶媒を留去し、得られた残さにトルエン50ミリリットルを加え、再結晶化させた。析出した結晶を桐山ロートで濾別し、50℃で真空乾燥することにより計990mg(3.08mmol)、収率94%でジー4-ビフェニリルアミンを得た。

得られたジー4-ビフェニリルアミンのNMR及びFD-MASS測定結果は以下のようであった。

NMR: δ_{90MHz} 5.83(1H, bs), 7.0-7.8(18H, m)

FD-MASS: 321

(3) N,N,N,N'-テトラ(4-ビフェニリル)ベンジジンを製造した。その反応式を以下に示す。



50ミリリットルの2口フラスコに、(2)で得られたジ-4-ビフェニリルアミン500mg (1.56mmol, 2.1eq)、4,4'-ジブロモビフェニル231mg (0.741mmol)、酢酸パラジウム3.4mg (0.0148mmol, 2.0mol%)、t-ブリトキシナトリウム157mg (1.63mmol, 2.2eq)をそれぞれ入れ、1つの側口にラバーキャップを装着し、中央に還流用蛇管、その上に3方コックとアルゴンガスを封入した風船をセットし、系内を真空ポンプを用いて3回風船内のアルゴンガスで置換した。

次に脱水トルエン10ミリリットル、トリス-t-ブチルホスフィン2.22mol／リットル、トルエン溶液13.4μリットル (0.0296mmol, 4.0mol%)をシリンジでラバーセプタムを通して加え、フラスコをオイルバスにセットし、溶液を攪拌しながら115°Cまで徐々に昇温した。6時間、115°Cで攪拌後、オイルバスからフラスコをはずし、一晩室温で放置した。

析出した沈殿物をジクロロメタン500ミリリットルで完全に溶解して分液ロートに移した後、飽和食塩水100ミリリットルで洗浄後、分別した有機層(黄色)を無水炭酸カリで乾燥した。濾過後、溶媒を留去し、得られた残さにトルエン150ミリリットル、エタノール50ミリリットルを加え、乾燥管を装着して80°Cまで加熱し、ある程度沈殿物を溶解させた後、室温まで徐冷した。次に、系内の沈殿物を桐山ロートで濾別し、少量のトルエン、エタノールで洗浄後、真空乾燥機を用いて60°Cで3時間乾燥して453mg (0.571mmol)、収率77%でN, N, N, N'-テトラ(4-ビフェニリル)ベンジジンを得た。

得られたN, N, N, N'-テトラ(4-ビフェニリル)ベンジジンのNMR、FD-MASS及びHPLC(高速液体クロマトグラフィ)測定結果は以下の

ようであった。

N M R : $\delta_{\text{90 MHz}}$ 7.1-7.8 (44H, m)

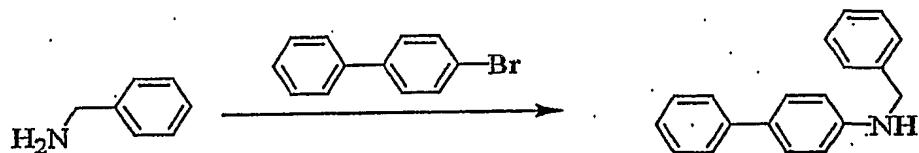
F D - M A S S : 792, 396

H P L C : 化学純度 99.5% 以上

実施例 2

以下の経路で、N, N' -ジ-(4-ビフェニル)ベンジジン及びN, N' - (2-ナフチル)-(4-ビフェニル)ベンジジンを製造した。

(1) 4-ビフェニルベンジルアミンを製造した。その反応式を以下に示す。



100ミリリットルの3つ口フラスコに4-ブロモビフェニル5.0g (21.5mmol, 1.15eq)、t-ブトキシナトリウム2.16g (22.5mmol, 1.2eq)、Pd₂(dba)₃ 342mg (0.374mmol, 2.0mol%) 及び(s)-BINAP 467mg (0.748mmol, 4.0mol%)を入れた。さらにラグビーボール様の攪拌子を入れ、フラスコの両側の口にラバーキャップをセットし、中央の口に還流用蛇管、その上に3方コックとアルゴンガスを封入した風船をセットし、系内を真空ポンプを用いて3回風船内のアルゴンガスで置換した。

次に、脱水トルエン60ミリリットル、ベンジルアミン2.04ミリリットル (18.7mmol) をシリンジでラバーセプタムを通して加え、5分間室温で攪拌した。次に、フラスコをオイルバスにセットし、溶液を攪拌しながら徐々に120℃まで昇温した。6時間後、オイルバスからフラスコをはずし、反応を終了させ、アルゴン雰囲気下一晩放置した。

反応溶液を分液ロートに移し、ジクロロメタン200ミリリットルを加えて沈殿物を溶解させ、飽和食塩水50ミリリットルで洗浄後、有機層を無水炭酸カリ

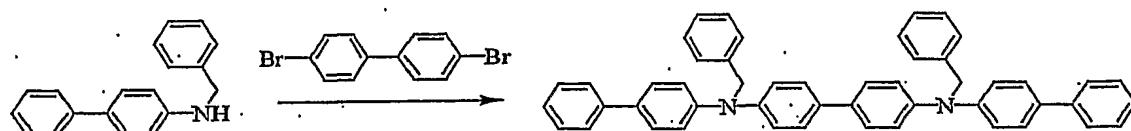
で乾燥した。炭酸カリを濾別して得られた有機層の溶媒を留去した。その後、シリカゲルカラムクラムロマトグラフィーにより分離精製し、3.82 g (16.4 mmol)、収率79%で4-ビフェニルベンジルアミンを得た。

得られた4-ビフェニルベンジルアミンのNMR及びFD-MASS測定結果は以下のようであった。

NMR: $\delta_{90\text{MHz}}$ 5.07(2H, s), 5.78(1H, bs), 7.1-7.7(14H, m)

FD-MASS: 259

(2) N, N-ジベンジル-N', N'-ジ-4-ビフェニルベンジジンを製造した。その反応式を以下に示す。



100ミリリットルの2口フラスコに、(1)で得られた4-ビフェニルベンジルアミン3.5 g (13.5 mmol, 2.1 eq)、4,4'-ジブロモビフェニル2.0 g (6.43 mmol)、酢酸パラジウム30 mg (0.128 mmol, 2.0 mol%)、t-ブトキシナトリウム1.36 g (14.8 mmol, 2.2 eq)をそれぞれ入れ、1つの側口にラバーキャップを装着し、中央に還流用蛇管、その上に3方コックとアルゴンガスを封入した風船をセットリし、系内を真空ポンプを用いて3回風船内のアルゴンガスで置換した。

次に脱水トルエン60ミリリットル、トリス-t-ブチルホスフィン2.22 mol/リットル、トルエン溶液116 μリットル (0.256 mmol, 4.0 mol%)をシリンジでラバーセプタムを通して加え、フラスコをオイルバスにセットし、溶液を攪拌しながら115°Cまで徐々に昇温した。6時間攪拌後、オイルバスからフラスコをはずし、一晩室温で放置した。

析出した沈殿物をジクロロメタン300ミリリットルで完全に溶解して分液ロートに移した後、飽和食塩水100ミリリットルで洗浄後、分別した有機層を無

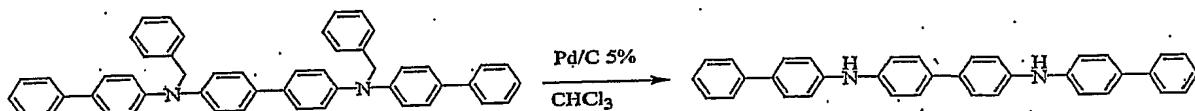
水炭酸カリで乾燥した。濾過後、溶媒を留去し、トルエン及びエタノールの混合溶液で再結晶後、濾別し、真空乾燥機を用いて60°Cで3時間乾燥して3.80g (5.69mmol)、収率88%でN,N-ジベンジル-N',N'-ジ-4-ビフェニリルベンジジンを得た。

得られたN,N-ジベンジル-N',N'-ジ-4-ビフェニリルベンジジンのNMR及びFD-MASS測定結果は以下のようであった。

NMR: $\delta_{90\text{MHz}}$ 5.08 (4H, s), 7.0-7.9 (36H, m)

FD-MASS: 668

(3) N,N-ジ-4-ビフェニリルベンジジンを製造した。その反応式を以下に示す。



500ミリリットルの1口ナスフラスコに、(2)で得られたN,N-ジベンジル-N',N'-ジ-4-ビフェニリルベンジジン3.5g (5.24mmol)、パラジウム-活性炭素 (パラジウム含有量5重量%) 350mg (10重量%)を入れ、クロロホルム350ミリリットルを加えて基質を溶解した。次に、フラスコにラグビーボール形状の攪拌子を入れた後、水素ガス2リットルが充填された風船 (ガス袋) を装着した3方コックをフラスコに取り付け、真空ポンプを用いてフラスコ系内を水素ガスで10回置換した。減った水素ガスを新たに充填し、水素ガスの容積を再び2リットルにした後、35°Cで激しく溶液を攪拌した。計24時間攪拌後、触媒を濾別した。次に、得られた溶液を分液ロートに移し、炭酸水素ナトリウム飽和溶液50ミリリットルで洗浄後、有機層を分別し、無水炭酸カリで乾燥した。濾過後、溶媒を留去し、得られた残さにトルエンを加え、再結晶化させた。析出した結晶を桐山ロートで濾別し、50°Cで真空乾燥することにより計2.33g (4.77mmol)、収率91%でN,N-ジ-

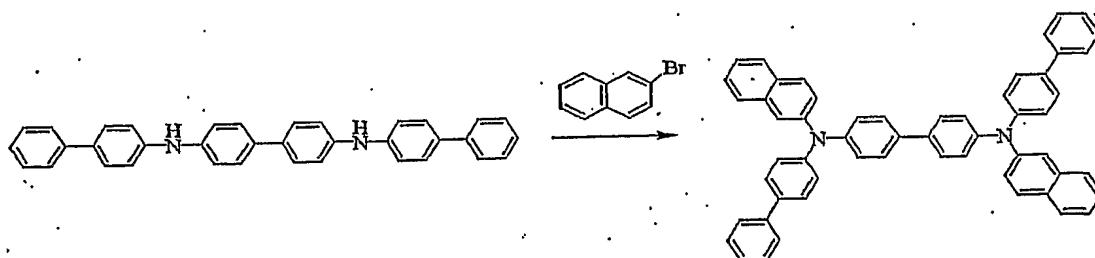
(4-ビフェニル)ベンジジンを得た。

得られたN, N'-ジ-(4-ビフェニル)ベンジジンのNMR及びFD-MASS測定結果は以下のようであった。

NMR: $\delta_{90\text{MHz}}$ 5.80 (2H, bs), 7.0-7.8 (26H, m)

FD-MASS: 488

(4) N, N'-ジ-(2-ナフチル)-(4-ビフェニル)ベンジジンを製造した。その反応式を以下に示す。



100ミリリットルの3口フラスコに、(3)で得られたN, N'-ジ-(4-ビフェニル)ベンジジン2.0g (4.10mmol)、2-ブロモナフタレン1.87g (9.02mmol, 2.2eq)、t-ブロトキシナトリウムt-ブロトキシナトリウム945mg (9.84mmol, 2.4eq)、Pd₂(dba)₃75mg (0.082mmol, 2.0mol%) 及び(s)-BINAP103mg (0.164mmol, 4.0mol%)を入れた。さらにラグビーボール様の攪拌子を入れ、フラスコの両側の口にラバーキャップをセットし、中央の口に還流用蛇管、その上に3方コックとアルゴンガスを封入した風船をセットし、系内を真空ポンプを用いて3回風船内のアルゴンガスで置換した。

次に、脱水トルエン50ミリリットルをシリンドラバーセプタムを通して加え、3分間室温で攪拌した。次に、フラスコをオイルバスにセットし、溶液を攪拌しながら徐々に120℃まで昇温した。7時間後、オイルバスからフラスコをはずし、反応を終了させ、アルゴン雰囲気下一晩放置した。

反応溶液を濾過し、残さをトルエン、水、エタノールで洗浄後、キシレンから

再結晶し、2.55 g (3.45 mmol)、収率84%でN, N'-(2-ナフチル)(4-ビフェニル)ベンジジンを得た。

得られたN, N'-(2-ナフチル)(4-ビフェニル)ベンジジンのNMR、FD-MASS及びHPLC測定結果は以下のようであった。

NMR: δ_{90MHz} 7.0-7.9 (40H, m)

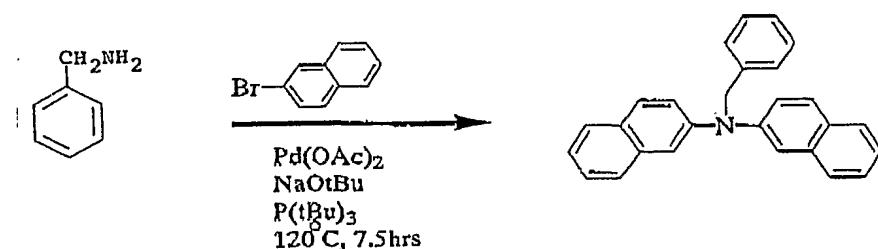
FD-MASS: 740, 370

HPLC: 化学純度98.8%以上

実施例3

以下の経路で、N, N, N', N'-(2-ナフチル)-4, 4'-ジアミノスチルベンを製造した。

(1) N, N-ジ-(2-ナフチル)-ベンジルアミンを製造した。その反応式を以下に示す。



100ミリリットルの3つ口フラスコに2-ブロモナフタレン8.9 g (42.9 mmol, 2.3 eq)、t-ブリトキシナトリウム4.32 g (44.9 mmol, 2.4 eq)、酢酸パラジウム42.0 mg (0.187 mmol, 1.0 mol %)を入れた。さらにラグビーボール様の攪拌子を入れ、フラスコの両側の口にラバーキャップをセットし、中央の口に還流用蛇管、その上に3方コックとアルゴンガスを封入した風船をセットし、系内を真空ポンプを用いて3回風船内のアルゴンガスで置換した。

次に、脱水トルエン60ミリリットル、ベンジルアミン2.04ミリリットル (18.7 mmol)、トリス-*t*-ブチルホスフィン2.22 mol/Lリット

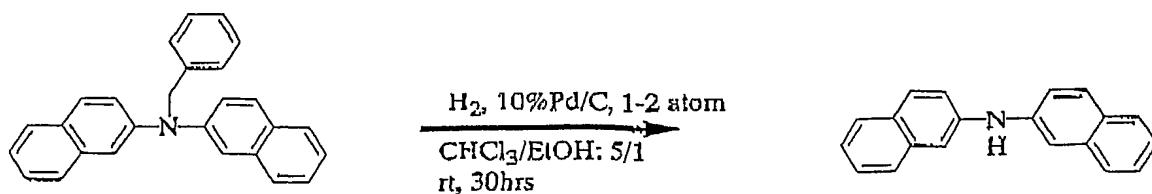
ル トルエン溶液 1 6 9 μ リットル (0. 3 7 4 mmol, 2. 0 mol%) をシリングでラバーセプタムを通して加え、5 分間室温で攪拌した。次に、フラスコをオイルバスにセットし、溶液を攪拌しながら徐々に昇温した。オイルバスの温度が 8 0 °C 付近になったとき、反応溶液に発砲様が見られ、反応が進行していくことが確認された。さらに攪拌しながら 1 2 0 °C まで昇温した。反応系内は徐々に黄色に変化し、さらに 3 時間後には茶色に変化し、白色の沈殿物が見られるようになった。1 2 0 °C に昇温してから 7 時間半後、オイルバスからフラスコをはずし、反応を終了させ、アルゴン雰囲気下一晩放置した。

反応溶液を分液ロートに移し、ジクロロメタン 3 0 0 ミリリットルを加えて沈殿物を溶解させ、飽和食塩水 6 0 ミリリットルで洗浄後、有機層を無水炭酸カリで乾燥した。炭酸カリを濾紙で 5 0 0 ミリリットルナスフラスコに濾別して得られた有機層の溶媒を留去した。得られた残さにトルエン 2 0 0 ミリリットル、エタノール 4 0 ミリリットルを加え、乾燥管を付けて 8 0 °C に加熱して残さを完全に溶解した。その後一晩放置して室温まで徐冷することにより再結晶化させた。析出した結晶を桐山ロートで濾別し、6 0 °C で真空乾燥することにより 3. 9 4 g の綿糸状の白色針状結晶を得た。さらに、再結晶操作を濾液に対して繰り返すことにより、第 2 晶 1. 4 8 g、第 3 晶 0. 1 5 g、合計 5. 5 7 g (1 5. 5 mmol)、収率 8 3 % で N, N-ジ- (2-ナフチル) -ベンジルアミンを得た。

得られた N, N-ジ- (2-ナフチル) -ベンジルアミンの F D - M A S S 測定結果は以下のようであった。

F D - M A S S : 3 5 9

(2) ジ- 2-ナフチルアミンを製造した。その反応式を以下に示す。

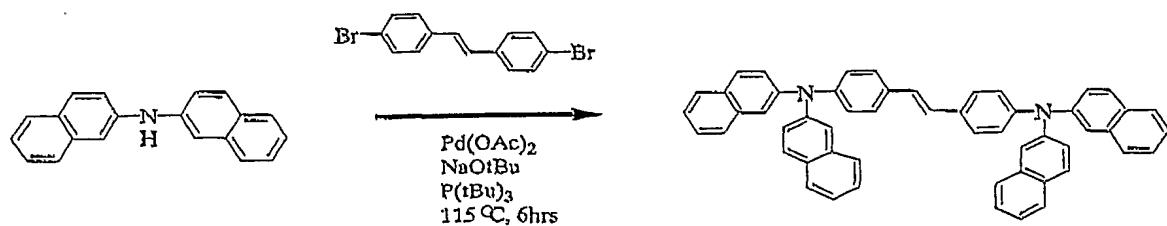


300ミリリットルの1口ナスフラスコに、(1)で得られたN, N-ジエチル-2-ナフチル-1-ベンジルアミン1.18g(3.28mmol)、パラジウム-活性炭素(パラジウム含有量10重量%)135mg(10重量%)を入れ、クロロホルム100ミリリットル、エタノール20ミリリットルを加えて基質を溶解した。次に、フラスコにラグビーボール形状の攪拌子を入れた後、水素ガス2リットルが充填された風船(ガス袋)を装着した3方コックをフラスコに取り付け、真空ポンプを用いてフラスコ系内を水素ガスで10回置換した。減った水素ガスを新たに充填し、水素ガスの容積を再び2リットルにした後、室温で激しく溶液を攪拌した。計30時間、室温で攪拌後、ジクロロメタン100ミリリットルを加え、触媒を濾別した。次に、得られた溶液を分液ロートに移し、炭酸水素ナトリウム飽和溶液50ミリリットルで洗浄後、有機層を分別し、無水炭酸カリで乾燥した。濾過後、溶媒を留去し、得られた残さにトルエン50ミリリットルを加え、乾燥管を付けて85℃まで昇温し溶解させた後、一晩放置して室温まで徐冷することにより再結晶化させた。析出した結晶を桐山ロートで濾別し、50℃で真空乾燥することにより710mg(2.62mmol)、收率80%でジエチル-2-ナフチルアミンを得た。

得られたジエチル-2-ナフチルアミンのFD-MASS測定結果は以下のようであった。

FD-MASS: 269

(3) N, N, N', N' -テトラ(2-ナフチル)-4, 4' -ジアミノスチルベンを製造した。その反応式を以下に示す。



50ミリリットルの2口フラスコに、(2)で得られたジ-2-ナフチルアミン420mg (1.56mmol, 2.1eq)、4,4'-ジブロモスチルベン250mg (0.741mmol)、酢酸パラジウム3.4mg (0.0148mmol, 2.0mol%)、t-ブトキシナトリウム157mg (1.63mmol, 2.2eq)をそれぞれ入れ、1つの側口にラバーキャップを装着し、中央に還流用蛇管、その上に3方コックとアルゴンガスを封入した風船をセッティングし、系内を真空ポンプを用いて3回風船内のアルゴンガスで置換した。

次に脱水トルエン10ミリリットル、トリス-t-ブチルホスフィン2.2mol／リットル、トルエン溶液13.4μリットル (0.0296mmol, 4.0mol%)をシリンジでラバーセプタムを通して加え、フラスコをオイルバスにセットし、溶液を攪拌しながら115℃まで徐々に昇温した。30分後、茶白色の沈殿物が反応溶液中に析出した。6時間、115℃で攪拌後、オイルバスからフラスコをはずし、一晩室温で放置した。

析出した沈殿物をジクロロメタン500ミリリットルで完全に溶解して分液ロートに移した後、飽和食塩水100ミリリットルで洗浄後、分別した有機層(黄色)を無水炭酸カリで乾燥した。濾過後、溶媒を留去し、得られた残さにトルエン150ミリリットル、エタノール50ミリリットルを加え、乾燥管を装着して80℃まで加熱し、ある程度沈殿物を溶解させた後、室温まで徐冷した。次に、系内の象牙色沈殿物を桐山ロートで濾別し、少量のトルエン、エタノールで洗浄後、真空乾燥機を用いて60℃で3時間乾燥して428mg (0.600mmol)、収率81%でN,N,N',N'-テトラ(2-ナフチル)-4,4'-ジアミノスチルベンを得た。

得られたN,N,N',N'-テトラ(2-ナフチル)-4,4'-ジアミノスチルベンのNMR及びFD-MASS測定結果は以下のようであった。

NMR: $\delta_{90\text{MHz}}$ 6.9-7.9 (38H, m)

FD-MASS: 714

比較例 1

N, N, N, N' -テトラ(4-ビフェニリル)ベンジジンを従来の方法で製造した。

4-アミノビフェニル 72.5 g (0.429 mol)、4-ヨードビフェニル 120 g (0.429 mol)、炭酸カリウム 32.6 g (0.236 mol)、銅 6.8 g (0.107 mol)、ニトロベンゼン 430 ミリリットルを仕込み、210°Cで一晩反応させた。反応後放冷し、減圧濾過にて銅塩類を除き、クロロホルムで洗浄後、濾液の溶媒を減圧留去した。残さにメタノールを 500 ミリリットル加え冷却し、析出結晶を濾取した。得られた結晶 49 g をジメチルボルムアミド (DMF) 250 ミリリットルに加熱溶解し、水冷すると副生成物のトリビフェニルアミンが析出してくるため、濾収して除き、濾液を水 1000 ミリリットルに投入して析出した結晶を濾取、水洗、メタノール洗浄した。得られた水分を含んだ結晶 35 g をトルエン 750 ミリリットルで再結晶して、黄緑色リン片状晶のジ(4-ビフェニル)アミンを得た。母液は濃縮して二次晶を採取した。収量は 19 g であった (収率 13.8%)。ジ(4-ビフェニル)アミン 15 g (0.0467 mol)、4, 4'-ジヨードビフェニル 9.5 g (0.0234 mol)、炭酸カリウム 9.7 g (0.0702 mol)、銅 0.74 g (0.0117 mol)、ニトロベンゼン 76 ミリリットルを仕込み、220°Cで 2 日間反応させた。反応後 DMF を 750 ミリリットル加え、熱時濾過して銅塩類を除き、濾液を冷却し、析出結晶を濾取した。得られた水を含んだ結晶 25 g を 100 倍量のトルエンで 3 回再結晶を繰り返して、目的物である淡黄色晶の N, N, N, N' -テトラ(4-ビフェニリル)ベンジジンを得た (収量 9 g、収率 48.6%)。

産業上の利用可能性

以上、詳細に説明したように、本発明の方法によると、電子写真感光体、有機

エレクトロルミネッセンス素子等の分野における電荷輸送材料として有用な芳香族アミノ化合物を、有毒性が極めて高い原料を用いることなく、高収率で効率よく製造することが可能である。

請求の範囲

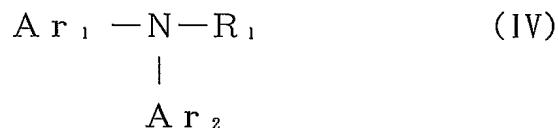
1. 下記一般式 (I)



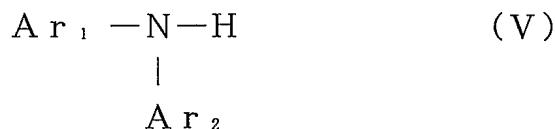
(式中、 R_1 は、炭素数 2 ~ 50 の置換基である。) で表されるアミノ化合物と、下記一般式 (II) 及び (III)



(式中、 Ar_1 及び Ar_2 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 50 の炭化水素基又は複素環基、 X はハロゲン基である。ただし Ar_1 及び Ar_2 が同一であってもよい。) で表されるハロゲン化アリール混合物とを貴金属触媒存在下で反応させて下記一般式 (IV)



(式中、 R_1 、 Ar_1 及び Ar_2 は前記と同じ。) で表される芳香族アミノ化合物中間体を合成し、この化合物の置換基 R_1 を酸若しくはアルカリ条件下、又は還元剤若しくは酸化剤を添加することにより窒素原子から脱離させ、下記一般式 (V)



(式中、 Ar_1 及び Ar_2 は前記と同じ。) で表される芳香族アミノ化合物を製造する方法。

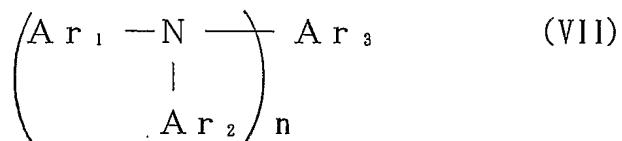
2. 下記一般式 (V)



(式中、 Ar_1 及び Ar_2 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 50 の炭化水素基又は複素環基、 X はハロゲン基である。ただし Ar_1 及び Ar_2 が同一であってもよい。) で表される芳香族アミノ化合物中間体を、下記一般式(VI)



(式中、 Ar_3 は、置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 60 の芳香族残基、 X はハロゲン基であり、 n は1 ~ 4 の整数である。) で表されるハロゲン化アリール混合物と貴金属触媒存在下で反応させて下記一般式 (VII)



(式中、 Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_3 は前記と同じ。) で表される芳香族アミノ化合物を製造する方法。

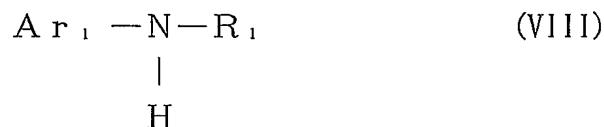
3. 下記一般式 (I)



(式中、 R_1 は、炭素数 2 ~ 50 の置換基である。) で表されるアミノ化合物と、下記一般式 (II)



(式中、 Ar_1 は、置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 50 の炭化水素基又は複素環基、 X はハロゲン基である。) で表されるハロゲン化アリール化合物とを貴金属触媒存在下で反応させて下記一般式 (VIII)

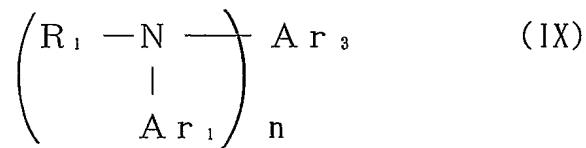


(式中、 R_1 及び Ar_1 は前記と同じ。) で表される芳香族アミノ化合物中間体を合成し、さらにこの化合物と下記一般式 (VI)

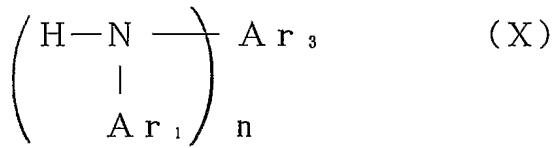


(式中、 Ar_3 は、置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 60 の芳香族残基、 X はハ

ロゲン基であり、nは1～4の整数である。)で表されるハロゲン化アリール化合物とを貴金属触媒存在下で反応させて下記一般式(IX)

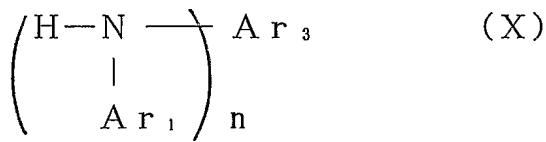


(式中、R₁、Ar₁、Ar₃及びnは前記と同じ。)で表される芳香族アミノ化合物中間体を合成し、この化合物の置換基R₁を酸若しくはアルカリ条件下、又は還元剤を添加することにより窒素原子から脱離させ、下記一般式(X)

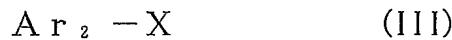


(式中、Ar₁、Ar₃及びnは前記と同じ。)で表される芳香族アミノ化合物を製造する方法。

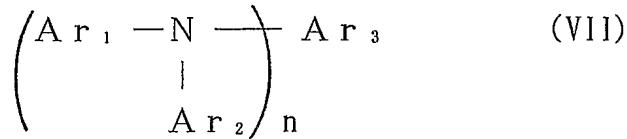
4. 下記一般式(X)



(式中、Ar₁は、置換若しくは無置換の炭素数6～50の炭化水素基又は複素環基、Ar₃は、置換若しくは無置換の炭素数6～60の芳香族残基、nは1～4の整数である。)で表される化合物を、下記一般式(III)



(式中、Ar₂は、置換若しくは無置換の炭素数6～50の炭化水素基又は複素環基、Xはハロゲン基である。)で表されるハロゲン化アリール化合物と貴金属触媒存在下で反応させて下記一般式(VII)



(式中、R₁、Ar₁、Ar₃及びnは前記と同じ。)で表される芳香族アミノ化合物を製造する方法。

5. 前記R₁ が、置換若しくは無置換のアリールアルキル基である請求項1～4のいずれかに記載の芳香族アミノ化合物を製造する方法。
6. 前記R₁ が、カルボニル基を有する請求項1～4のいずれかに記載の芳香族アミノ化合物を製造する方法。
7. 前記A_r₁ 及びA_r₂ が、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のビフェニル基、置換若しくは無置換のターフェニル基、置換若しくは無置換の1-ナフチル基、又は置換若しくは無置換の2-ナフチル基である請求項1～4のいずれかに記載の芳香族アミノ化合物を製造する方法。
8. 芳香族アミノ化合物が、電荷輸送材料である請求項1～4のいずれかに記載の芳香族アミノ化合物を製造する方法。
9. 芳香族アミノ化合物が、有機エレクトロルミネッセンス素子の電荷輸送材料である請求項1～4のいずれかに記載の芳香族アミノ化合物を製造する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C209/10, 209/62, 211/54, 211/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C209/00, 211/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/12888 A1 (Hoechst A.-G.),	2, 4-9
Y	18 March, 1999 (18.03.99), & EP 1009731 A1 & JP 2001-515879 A	1, 3
X	JP 6-100503 A (Minolta Camera Co., Ltd.),	2, 4-9
Y	12 April, 1994 (12.04.94), Pages 2 to 6 (Family: none)	1, 3
X	JP 63-35548 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.),	2, 4-9
Y	16 February, 1988 (16.02.88), Pages 1 to 3 (Family: none)	1, 3
Y	Theodora W. GREENE et al., "Protective Groups in Organic Synthesis", 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., 1999, pages 579 to 580	1, 3

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 June, 2002 (25.06.02)

Date of mailing of the international search report
09 July, 2002 (09.07.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C07C209/10, 209/62, 211/54, 211/58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C07C209/00, 211/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 99/12888 A1 (Hoechst A.-G.) 1999.03.18	2, 4-9
Y	& EP 1009731 A1 & JP 2001-515879 A	1, 3
X	JP 6-100503 A (ミノルタカメラ株式会社) 1994.04.12 第2-6頁 (ファミリーなし)	2, 4-9
Y	JP 63-35548 A (旭化成工業株式会社) 1988.02.16 第1-3頁 (ファミリーなし)	1, 3
X		2, 4-9
Y		1, 3

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 06. 02

国際調査報告の発送日

09.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

4H 8318

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	Theodora W. GREENE et al. "Protective Groups in Organic Synthesis", 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., 1999, p. 579-580	1, 3